

PRODUCTION OF AQUEOUS RESIN DISPERSION FOR COATING

Publication number: JP53097083

Publication date: 1978-08-24

Inventor: TAKAHASHI MITSURU; NAKAMURA TOSHIOMI;
EGUCHI YOSHIO; MATSUMOTO MASAHIRO; OOTANI
KAZUHIKO

Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- International: C08F2/22; C08F2/44; C08F220/12; C08F220/32;
C08F246/00; C08F2/12; C08F2/44; C08F220/00;
C08F246/00; (IPC1-7): C08F2/22; C08F2/44;
C08F220/12; C08F220/32; C08F246/00; C09D3/80

- european:

Application number: JP19770011469 19770203

Priority number(s): JP19770011469 19770203

Report a data error here

Abstract of JP53097083

PURPOSE:Using a neutralized vinyl resin with a specific acid value as an emulsion stabilizer a monomer mixture containing an ethylenically unsaturated monomer bearing a glycidyl group is polymerized to produce a coating resin aqueous dispersion with good shelf stability.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—97083

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和53年(1978)8月24日
C 08 F 246/00		26(3) C 0	7442—45		
C 08 F 2/22		26(3) C 162.11	7455—45	発明の数	1
C 08 F 2/44 //		26(3) A 103	7133—45	審査請求	未請求
C 08 F 220/12		26(3) A 15	7195—45		
C 08 F 220/32		26(3) C 162.1	7455—45		(全 7 頁)
C 09 D 3/80		26(3) C 311	7160—45		
		24(3) B 825.1	7016—48		

⑭被覆用樹脂水分散体の製造方法

池田市住吉1丁目10—2

⑮特 願 昭52—11469

⑯発 明 者 松本正博

⑰出 願 昭52(1977)2月3日

東大阪市新庄730

⑱発 明 者 高橋満

同 大谷和彦

枚方市藤阪1461—3—C1—403

神戸市長田区前原町2—38—3

同 中村寿臣

⑲出 願 人 日本ペイント株式会社

大東市新田東本町5—6

大阪市大淀区大淀北2丁目1番
2号

同 江口芳雄

⑳代 理 人 弁理士 青山葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

被覆用樹脂水分散体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 酸価30～200 KOH mg/g のビニル系樹脂および/またはアルキド樹脂を中和状態で存在下、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体0.5～1.0重量部および他のエチレン性不飽和単量体9.0～99.5重量部からなる混合単量体を水性媒体中で重合することを特徴とする被覆用樹脂水分散体の製造方法。

2. 中和状態のビニル系樹脂および/またはアルキド樹脂と混合単量体の重量比が、1.5/8.5～9.0/1.0の範囲である上記第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は被覆用樹脂水分散体の製造方法、更に詳しくは、良好な貯蔵安定性を示し、透明性に優れた被膜を形成しうる樹脂水分散体を製造する方法に関する。

被覆用樹脂水分散体の製造方法としては、例え

ば乳化安定剤として水性乃至水分散性樹脂(乳化安定用樹脂)を使用し、水性媒体中で各種のエチレン性不飽和単量体を重合する方法が既に知られている(特公昭51—7038号、51—10637号明細書参照)。しかし、この方法で得られる樹脂水分散体にあつては、上記乳化安定用樹脂と重合樹脂とは組成的に相違することから両者の相溶性が劣る場合が多く、このため、貯蔵安定性の低下と共に、形成被膜が白濁したりあるいはその光沢が低下したりして充分な透明性が得られないという問題が生じる。従つて、かかる相溶性を改善するには乳化安定用樹脂のモノマーと重合に供するエチレン性不飽和単量体の種類および樹脂組成の組合わせに大きな制限を付さねばならない。また、乳化安定用樹脂に二重結合等のグラフト点を付与して、該樹脂を重合樹脂に導入する手立ても試みられているが、これは操作上煩雑となる。

本発明者らは、上記問題点を解消せしめた被覆用樹脂水分散体の製造方法を提供するため鋭意研究を進めた結果、乳化安定用樹脂として特定酸価

(1)

(2)

値を持つビニル系樹脂またはアルキド樹脂を中和状態で使用し、且つ重合に供するエチレン性不飽和単量体の一部にグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体を構成すれば、上述の相溶性は大巾に改善され、得られる樹脂水分散体は良好な貯蔵安定性を示すと共に、優れた透明性の被膜を形成することを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成されたもので、その要旨は、酸価 30～200 KOH 当/ｇ のビニル系樹脂および/またはアルキド樹脂を中和状態で存在下、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体 0.5～10 重量% および他のエチレン性不飽和単量体 90～99.5 重量% から成る重合単量体を水性媒体中で重合することを特徴とする被覆用樹脂水分散体の製造方法に存する。

本発明における上記ビニル系樹脂は、その酸価が 30～200 KOH 当/ｇ、好ましくは 35～150 KOH 当/ｇ の範囲に設定されていることが重要である。酸価が 30 KOH 当/ｇ 未満であると、当該ビニル系樹脂を中和して乳化安定剤と

(3)

ヒドロキシエチルと無水フタル酸をモル比 1 対 1 で付加した反応生成物等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物で使用に供すればよい。

上記ヒドロキシ基含有ビニルモノマー (a) としては、例えばアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 1-メチル-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 1-メチル-2-ヒドロキシエチル、モノメタクリル酸グリセロール、アリルアルコール等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物で使用に供すればよい。かかるモノマーはそのヒドロキシ基の親水性により、上記エチレン性不飽和カルボン酸と共に当該ビニル系樹脂の乳化安定作用に寄与する。また、目的樹脂水分散体を熱硬化性被覆材に適用するに当り、カルボキシル基だけでは架橋密度が不十分の場合にこれを補う目的で適量使用される。使用量は、全モノマー中 0～40%、このましくは、5～30% の範囲で選定すればよい。

(5)

特開昭53-97083(2)

して使用してもその乳化もしくは分散機能が不十分となり、目的樹脂水分散体が安定状態で得られなくなり、また 200 KOH 当/ｇ を越えると、目的樹脂水分散体の被膜物性、特に耐水性や耐酸性に悪影響を及ぼすことになり、実用的でない。かかる酸価値を持つビニル系樹脂の具体的な合成法としては、例えば、当該ビニル系樹脂の酸価が 30～200 KOH 当/ｇ となるように配合されたエチレン性不飽和カルボン酸、b、ヒドロキシ基含有ビニルモノマー 0～40% (重量%、以下同様)、および c、その他のビニルモノマーを、常法に従って溶液重合または塊状重合する方法が代表的である。

上記エチレン性不飽和カルボン酸 (a) とは、分子内に 1 個のエチレン性不飽和基と 1 個以上のカルボキシル基を同時に有する物質すべてを包含し、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、更にはメタクリル酸 2

(4)

い。

上記他のビニルモノマー (c) としては、例えばアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物で使用に供すればよい。

なお、当該ビニル系樹脂は、乳化安定作用を有すると共に形成被膜の一部を構成するため、上記構成モノマー (a～c) の種類やその樹脂組成は要求される被膜特性を充分考慮して選択する必要がある。

上記溶液重合にあつては、通常の条件に従って実施されてよく、例えばある重合温度に設定した適当な溶媒 (例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル) 中、上記所定割合のビニルモノマー (a～c) を一括混合してバッチ式で反応させるか、または連続滴下式で反応させればよい。重合温度としては 50～150℃、重合時間は 1～

(6)

10時間が採用されてよい。

本発明における上記アルキド樹脂にあつても、上記ビニル系樹脂と同様な理由からその酸価が30～200 KOH 当/ g、好ましくは35～150 KOH 当/ g の範囲に設定されていることが重要である。かかる酸価値を持つアルキド樹脂の具体例は、以下の通りである。

(i) 多塩基酸と多価アルコールを公知の溶液法または溶解法で、即ちかかる原料混合物を不活性ガス気流中で攪拌しながら、無溶剤または溶剤の存在下で、通常150～250℃の温度にて所望の酸価になるまで反応させることにより得られるアルキド樹脂。具体的には、ポリエステル樹脂（通常オイルフリーアルキド樹脂と呼ばれるもの）、油または脂肪酸、イソシアナート類、シリコン類等の公知の硬化剤で硬化されたアルキド樹脂が含まれる。

上記多塩基酸としては、例えばフタル酸およびその酸無水物、イソフタル酸およびそのジメチルエステル、テレフタル酸およびそのジメチルエ

(7)

シトラコン酸、シクロペンタジエン-無水マレイン酸付加物、テトラヒドロフタル酸およびその酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸およびその酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸およびその酸無水物、メチルテトラヒドロトリメリット酸およびその酸無水物等を使用したアルキド樹脂、半乾性油、乾性油およびこれらの脂肪酸等で硬化したアルキド樹脂等が含まれる。

(ii) 本発明者がすでに特願昭47-98782号の発明で提案した分子内にメルカプト基を有するアルキド樹脂にビニル単量体をグラフトしてビニル化アルキド樹脂を得る方法において用いられるアルキド樹脂。上記分子内にメルカプト基を有するアルキド樹脂としては、上記(i)において、原料の一部として、多価アルコールの水酸基の一部または全部をメルカプト基に置換したもの（例えばモノチオエチレングリコール、モノチオプロピレングリコール、モノチオグリセリン、エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,2-ジチオグリセリン、1,3-ジチオグリセリン、

(8)

特開昭53-97083 (5)
テル、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用に供すればよい。

上記多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、水素化ビスフェノールA、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、3-メチル-2-ペンテン-1,5-ジオール、エポキシ樹脂、モノエポキシ化合物（シエル社製商品名「カージュラE」など）等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用に供すればよい。

(iii) 分子内にグラフト点（不飽和基またはラジカルにより引き抜かれうる活性水素を有する基）を有するアルキド樹脂。具体的には、上記(i)において、多塩基酸成分の一部として、例えばマレイン酸およびその酸無水物、フマル酸、イタコン酸、

(9)

1,3-ジメルカプトケトン、トリチオグリセリン等）、メルカプトカルボン酸（例えばチオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸等）などのメルカプト基を有する化合物を使用したアルキド樹脂、または通常のアルキド樹脂の分子内の水酸基またはカルボキシル基に環状スルフィド（例えばエチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、ブチレンスルフィド、イソブチレンスルフィド等）を付加させることにより得られるアルキド樹脂等が含まれる。

本発明に係る被覆用樹脂水分散体は、上記酸価30～200 KOH 当/ g のビニル系樹脂もしくはアルキド樹脂のそれぞれ単独またはそれらの混合物を適当な剤で中和した状態で存在下、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体および他のエチレン性不飽和単量体から成る混合単量体を水性媒体中で重合（以下、乳化重合と称す）することにより製造される。上記ビニル系樹脂もしくはアルキド樹脂は、それ自体乳化安定作用を有するが、重合系に供するにはそのカルボキシル基の一部も

(10)

しくは全部を中和して水中に溶解または分散させるなければならない。この中和処理は、重合系に供する前に完了させておく必要はなく、当該ビニル系樹脂やアルキド樹脂と中和剤とを併用して供しても達成される。

上記中和剤としては、通常のもので使用されてよく、例えばアルカリ性無機化合物（アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなど）、および有機アミン類（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン等で代表される水溶性アミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等）で代表される水溶性オキシムアミン類、エチレンジアミン、ジエチレント

(11)

(11) (1)~(10)の中から任意に1種または2種以上組合わせて採用されてよい。

(12) アクリル酸またはメタクリル酸とC₁~18のモノアルコールとのエステル（例えばアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等）。かかる単量体は、被膜の光沢、透明性、機械的性質、耐薬品性、耐熱性、可塑性等を良好に保持するために使用され、その使用量は全単量体中30%以上の範囲で選定すればよい。

(13) アルケニル芳香族単量体（例えばスチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、パラターシャリブチルスチレン等）。かかる単量体は、被膜の光沢、透明性を改善するが、全単量体中、40%以下で使用するが望ましい。40%を越えると、被膜の耐熱性が劣ってくる。

(14)

特開昭53-97083(4)

リアミン等で代表される多価アミンなどが挙げられ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の混合物で使用に供すればよい。

上記乳化重合に供されるグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸メチルグリシジル、メタクリル酸メチルグリシジル等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用に供されてよい。使用量は、乳化重合に供する全エチレン性不飽和単量体（以下、全単量体と略す）中0.5~10%、好ましくは、0.5~5%の範囲で選定する。0.5%未満であると、十分に透明な被膜が形成し難く、また10%を越えると、乳化重合安定性が劣り目的樹脂水分散体が著しく増粘する結果となる。

上記乳化重合に供される他のエチレン性不飽和単量体としては、目的樹脂水分散体の被膜性能および用途に応じて、上述のビニル系樹脂の合成に使用したエチレン性不飽和カルボン酸およびヒドロキシ基含有ビニルモノマー、並びに下記の群

(15)

(15) エチレン性不飽和カルボン酸のアミドおよびその置換アミド（例えばアクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシメチルジアセトンアクリルアミド等）。かかる単量体は、目的樹脂水分散体を自己架橋型とすることができ、その使用量は全単量体中30%以下の範囲で選定すればよい。

(16) エチレン性不飽和カルボン酸のニトリル（例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等）。

(17) エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル（例えばマレイン酸ジブチル等）。

(18) アクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルと脂肪酸との付加反応生成物。

(19) アクリル酸またはメタクリル酸とエポキシ樹脂（シエル社製商品名「カーデュラE」）との付加反応生成物。

(20) ブロックイソシアナート基含有エチレン性

(21)

特開昭53-97083(5)

不飽和単量体（例えばトリレンジイソシアナート、イソロンジイソシアナート等のジイソシアナートの一方のイソシアナート基をラクタム、オキシム等のブロック剤でブロックし、他方のイソシアナート基にメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等の活性水素基含有エチレン性不飽和単量体を付加せしめた化合物等）。かかる単量体も、上記(イ)の単量体と同様な機能を有し、全単量体中30%以下の範囲で使用すればよい。

(ii) リン酸基またはスルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体（例えばアシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、スルホン酸エチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等）。かかる単量体は、乳化安定作用を付与することもできるが、特に硬化促進のために全単量体中3%以下の範囲で使用することが望ましい。この中で、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレートなどの水と混和し難いものが特に好適である。

04

他の単量体0~55%から成る組合わせ。

上記乳化重合にあつては、上述の如く当該ビニル系樹脂および/またはアルキド樹脂を中和状態にしたものが乳化安定剤として使用できることから、通常の乳化剤や界面活性剤を使用しないこと以外は、公知のあらゆる乳化重合法が適用できる。例えば、重合触媒の存在下重合温度に設定した水性媒体（水またはこれに適当な親水性溶媒を加えたもの）中、反応成分（具体的には当該ビニル系樹脂および/またはアルキド樹脂、中和剤、エチレン性不飽和単量体）を一括混合してバッチ式で反応させるか、または各反応成分を適当に配分して別々に連続滴下して反応させればよい。重合温度としては0~100℃、好ましくは30~90℃、重合時間は1~10時間が採用されてよい。乳化重合に際し、当該乳化安定剤の使用量は、それ自体被膜形成成分となりうるため、その乳化安定作用および被膜性能に応じて適宜決定されてよく、通常乳化安定剤と重合に供するエチレン性不飽和単量体全量との重量比が15/85~90/

04

る。

(iv) その他として塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチレン、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール等。

なお、かかる他のエチレン性不飽和単量体にあつて、その種類が非官能性を有するものであれば、熱可塑性の樹脂水分散体が得られ、一方官能性を有するものであれば、熱硬化性（または熱硬化に好適な）樹脂水分散体が得られる。具体的な単量体の組合わせの一例は、以下の通りである。

(i) 熱可塑性の場合：

アクリル酸またはメタクリル酸と $C_1 \sim 18$ のモノアルコールとのエステル、アルケニル芳香族単量体、エチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、およびその他の非官能性単量体を主成分とする組合わせ。

(ii) 熱硬化性の場合：

アクリル酸またはメタクリル酸と $C_1 \sim 18$ のモノアルコールとのエステル30%以上、ヒドロキシル基含有ビニルモノマー5~30%、およびそ

04

10、好ましくは20/80~70/30の範囲で選定されておればよい。

上記重合触媒としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水系、過炭酸ナトリウムなどの無機過酸化物、過酸化ベンゾイル、ジ- α -ブチルペルオキシドなどの有機過酸化物、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルパレオニトリルなどのアゾ系化合物、更に過酸化物をピロ亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、トリエタノールアミンなどの還元剤と組み合わせたレッドックス系触媒等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用に供すればよい。使用量は、通常反応成分全量に対し0.01~5%の範囲で選定すればよい。

なお、この乳化重合に際し、必要に応じて α -オクタメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン等で代表されるメルカプタン類、ジイソプロピルザントゲンジスルフィドで代表されるジスルフィド類、ハロゲン化合物等の通常の連鎖移動剤を用いてもよく、またグラフト活性基を有しないまた

04

特開昭53-97083(6)

は有するアルキド樹脂、アクリル樹脂等の改質用樹脂、アミノプラスト樹脂、多官能性プロツクイソシアナート等の硬化剤、顔料等を配合して乳化重合を行うこともできる。

以上の如くして製造された樹脂水分散体は、良好な貯蔵安定性を発揮することができ、且つ所期の透明性に優れた被膜を形成することができ、そのまま、また必要によりアミノプラスト樹脂、多官能性プロツクイソシアナート、エポキシ樹脂等の硬化剤、顔料、消泡剤、表面調整剤等を添加、更に他の水性樹脂を混合して塗料化すればよい。塗装は通常用いられる方法、例えばスプレー塗装、浸漬塗装、電着塗装、ロールコーター、はけ塗り等により実施され、常温または加熱により乾燥硬化させることにより、光沢、透明性、機械的強度、耐水性、耐水性、耐油性、耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性）、耐腐蝕性、耐汚染性、耐熱性、耐候性等に優れた塗膜を形成することができる。このことから、本発明方法で得られる樹脂水分散体は、高級上塗り塗料用として好適であるといえ

09

気流中にこれに上記 A₁ 溶液全量と、過硫酸アンモニウム 1.2 部を脱イオン水 40.0 部に均一溶解した溶液とを別々に、3 時間攪拌して同時滴下する。滴下終了後、同温度で 2 時間反応させて不揮発分 40.1 %、粘度（B 型粘度計使用、以下同様）480 cps で乳白色の被覆用樹脂水分散体を得る。

上記樹脂水分散体を鉄板上に、乾燥膜厚約 30 μm にて塗布し、150℃で 20 分間乾燥して被膜を形成する。当該樹脂水分散体の貯蔵安定性及びに形成被膜の白濁性および光沢性の結果を第 1 表に示す。

実施例 2

トリメチロールプロパン 72.5 部、ネオペンチルグリコール 458.5 部、アジピン酸 219.3 部、無水フタル酸 296.4 部、イソフタル酸 83.1 部および無水トリメリット酸 128 部を 220℃で 4 時間反応させて得られる、酸価 55、数平均分子量 1450 のポリエステル樹脂 700 部に、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 156 部、メタクリル酸メチル 546 部、メタクリル酸ローブチ

る。

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。例文中「部」とあるは「重量部」を意味する。

実施例 1

メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 80 部、アクリル酸 112 部、メタクリル酸メチル 288 部、メタクリル酸 n-ブチル 80 部、アクリル酸 n-ブチル 160 部およびスチレン 80 部を共重合させたことから成る、酸価 107 KOH 当り/g（以下、単位を省略する）、数平均分子量 4500 のビニル系樹脂に、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 144 部、メタクリル酸メチル 216 部、メタクリル酸 n-ブチル 120 部、アクリル酸 n-ブチル 360 部、メタクリル酸グリシジル 24 部およびジメチルエタノールアミン 138 部を加え、均一溶液（以下、A₁ 溶液と称す）とする。

次に、冷却器、不活性ガス導入管、滴下装置および攪拌機を具備した反応器に、脱イオン水 2463 部を仕込み攪拌下温度 70℃に保持し、窒素ガス

00

アクリル酸 n-ブチル 180 部、スチレン 195 部、メタクリル酸グリシジル 13 部およびジメチルエタノールアミン 55.5 部を加え、均一溶液（以下、B₁ 溶液と称す）とする。

次に、実施例 1 と同じ反応器に、脱イオン水 254.6 部を仕込み攪拌下温度 70℃に保持し、窒素ガス気流中にこれに上記 B₁ 溶液全量と、過硫酸アンモニウム 1.3 部を脱イオン水 40.0 部に均一溶解した溶液とを別々に、3 時間攪拌して同時滴下する。滴下終了後、同温度で 2 時間反応させて不揮発分 39.4 %、粘度 350 cps で乳白色の被覆用樹脂水分散体を得る。かかる樹脂水分散体の貯蔵安定性及びに実施例 1 と同条件で形成した被膜の白濁性および光沢性の結果を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 1 と同じ酸価 107、数平均分子量 4500 のビニル系樹脂に、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 144 部、メタクリル酸メチル 240 部、メタクリル酸 n-ブチル 120 部、アクリル酸 n-ブチル 360 部、スチレン 360 部およびジメチルエタノールアミン 138 部を加え、均一溶液

00

特開昭53-97083 (7)

(以下、 A_2 溶液と称す)とする。

次に、実施例1の樹脂水分散体の製造において、 A_1 溶液の代わりに上記 A_2 溶液を使用する以外は、同様な条件および手法に従って、不揮発分 39.8 %、粘度 540 cP で乳白色の樹脂水分散体を得る。かかる樹脂水分散体の貯蔵安定性並びに実施例1と同条件で形成した被膜の白濁性および光沢性の結果を第1表に示す。

比較例2

実施例2と同じ酸価55、数平均分子量1450のポリエステル樹脂700部に、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル156部、メタクリル酸メチル559部、メタクリル酸n-ブチル260部、アクリル酸ローブチル130部、スチレン195部およびジメチルエタノールアミン55.5部を加え、均一溶液(以下、 B_2 溶液と称す)とする。

次に、実施例2の樹脂水分散体の製造において、 B_1 溶液の代わりに上記 B_2 溶液を使用する以外は、同様な条件および手法に従って、不揮発分 30.5 %、粘度 320 cP で乳白色の樹脂水分

散体を得る。かかる樹脂水分散体の貯蔵安定性並びに実施例1と同条件で形成した被膜の白濁性および光沢性の結果を第1表に示す。

第 1 表

性能項目	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
貯 蔵 安 定 性 (40℃×7日間)	異常 なし	異常 なし	相分離	相分離
白 濁 性	なし	なし	著しく 白濁	著しく 白濁
光 沢 性	良好	良好	著しく 劣る	著しく 劣る

特 許 出 願 人 日本ペイント株式会社
代 理 人 弁 理 士 青 山 稔 外1名